

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-176447

(43)公開日 平成8年(1996)7月9日

| | | | | |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 L 83/07 | L R N | | | |
| 83/05 | L R R | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 11 頁)

| | | | |
|-------------|----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平7-167942 | (71)出願人 | 000110077 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号 |
| (22)出願日 | 平成7年(1995)6月9日 | (72)発明者 | 赤松 章司 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ コーニング・シリコン株式会社研究開発 本部内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平6-288931 | (72)発明者 | 神崎 康枝 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ コーニング・シリコン株式会社研究開発 本部内 |
| (32)優先日 | 平6(1994)10月28日 | | |
| (33)優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性シリコン組成物およびその硬化物

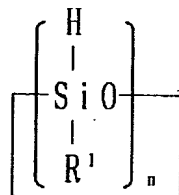
(57)【要約】 (修正有)

【目的】比較的低温で、タイプDデュロメータ硬さが30以上であり、可撓性が優れた硬化物を形成する硬化性シリコン組成物、および、表面にクラックがなく、透明性が優れた硬化物。

【構成】(A)平均単位式：

$(C_6H_5SiO_{3/2})_x[R^1SiO_{(4-x)/2}]_y[R^2R^1SiO_{(3-x)/2}]_z$

(式中、 R^2 は炭素原子数12以下のアルケニル基である。)で表され、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、(B)一般式：



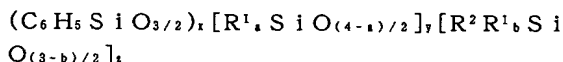
(式中、 n は3~20の数である。)で表されるオルガノハイドロジェンシクロシロキサン [(A)成分中のアルケニル基に対する(B)成分中のケイ素原子結合水素原子

のモル比が0.5~5となる量である。} および触媒量の(C)ヒドロシリル化反応用触媒からなり、JISK 7215に規定されるタイプDデュロメータ硬さが30以上である硬化物を形成する硬化性シリコン組成物、および、この硬化物。

1

【特許請求の範囲】

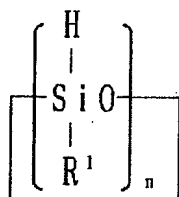
【請求項1】 (A)平均単位式：



(式中、R¹はアルキル基またはフェニル基であり、R²は炭素原子数12以下のアルケニル基であり、aは0、2または3であり、bは0、1または2であり、xは0.2～0.9の数であり、yは0～0.5の数であり、zは0.05～0.5の数であり、かつ、x+y+zは1である。)で表され、一分子中に少なくとも2個

(B)一般式：

【化1】



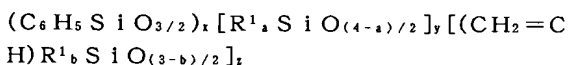
(式中、R¹はアルキル基またはフェニル基であり、nは3～20の数である。)で表されるオルガノハイドロジェンシクロシロキサン{(A)成分中のアルケニル基に対する(B)成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.5～5となる量である。}および

(C)ヒドロシリル化反応用触媒

触媒量からなり、JIS K 7215に規定されるタイプDデュロメータ硬さが30以上である硬化物を形成する硬化性シリコーン組成物。

【請求項2】 (A)成分が、

(a)平均単位式：

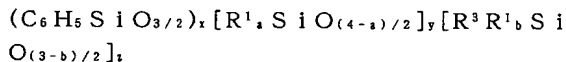


(式中、R¹はアルキル基またはフェニル基であり、aは0、2または3であり、bは0、1または2であり、xは0.2～0.9の数であり、yは0～0.5の数であり、zは0.05～0.5の数であり、かつ、x+y+zは1である。)で表され、一分子中に少なくとも2個のビニル基を含有するオルガノポリシロキサン

5～9

5重量%および

(b)平均単位式：

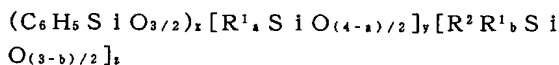


(式中、R¹はアルキル基またはフェニル基であり、R³は炭素原子数4～12のアルケニル基であり、aは0、2または3であり、bは0、1または2であり、xは0.2～0.9の数であり、yは0～0.5の数であり、zは0.05～0.5の数であり、かつ、x+y+zは1である。)で表され、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン

2

95～5重量%からなることを特徴とする請求項1記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項3】 (A)成分が、平均単位式：



(式中、R¹はアルキル基またはフェニル基であり、R²は炭素原子数12以下のアルケニル基であり、aは0、2または3であり、bは0、1または2であり、xは0.4～0.9の数であり、yは0～0.5の数であり、zは0.1～0.5の数であり、かつ、x+y+zは1である。)で表され、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンであり、JIS K 7215に規定されるタイプDデュロメータ硬さが50以上である硬化物を形成することを特徴とする請求項1記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項に記載の硬化性シリコーン組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は硬化性シリコーン組成物、および、この硬化物に関し、詳しくは、比較的低温で、JIS K 7215に規定されるタイプDデュロメータ硬さが30以上であり、可撓性が優れた硬化物を形成する硬化性シリコーン組成物、および、表面にクラックがなく、透明性が優れた硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】付加反応により硬化する硬化性シリコーン組成物は、30～350℃の比較的低温での加熱により速やかに硬化して、ゲル状、ゴム状等の硬化物を形成する。このため、この硬化性シリコーン組成物は接着剤、コーティング剤、ポッティング剤等に好適である。このような硬化性シリコーン組成物の中でも、特に、高硬度の硬化物を形成するものとしては、例えば、SiO_{4/2}単位、R₃SiO_{1/2}単位および(CH₂=CH)R₂SiO_{1/2}単位(式中、Rは一価炭化水素基である。)で表されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも3個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノポリシロキサン、シリカ充填剤、セラミック物質および白金化合物からなる硬化性シリコーン組成物(特開昭51-82319号公報参照)、R₃SiO_{1/2}単位およびSiO_{4/2}単位(式中、R¹は炭素原子数10以下の一価有機残基である。)からなり、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基と少なくとも2個のアルコキシ基を含有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を含有する直鎖状もしくは分枝鎖状のオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノポリシロキサン、セラミック物質および付加反応触媒からなる硬化性シリコーン組成物(特開昭55-118958号公報参照)が提案され

ている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭51-82319号および特開昭55-118958号により提案された硬化性シリコン組成物を30～350℃の比較的低温で加熱して得られた硬化物は機械的強度が小さな低硬度のゴム状であり、さらに、このゴム状の硬化物を500℃以上に加熱しなければ高硬度の硬化物を形成することができなかった。このため、耐熱性が小さい基材の表面に、この硬化物を形成することはできず、また、この硬化物が厚膜となると、この表面に多数のクラックが生じるという問題があった。さらに、このようにして得られた硬化物はセラミック状となるため、その可撓性が乏しいという問題があった。本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、比較的低温で、JIS K 7215に規定されるタイプDデュロメータ硬さが30以上であり、可撓性が優れた硬化物を形成する硬化性シリコン組成物、および、表面にクラックがなく、透明性が優れた硬化物を提供することにある。

【0004】

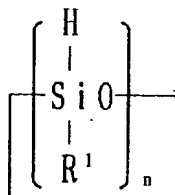
【課題を解決するための手段およびその作用】本発明は、(A)平均単位式：



(式中、 R^1 はアルキル基またはフェニル基であり、 R^2 は炭素原子数12以下のアルケニル基であり、 a は0、2または3であり、 b は0、1または2であり、 x は0、2～0.9の数であり、 y は0～0.5の数であり、 z は0.05～0.5の数であり、かつ、 $x+y+z$ は1である。)で表され、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、

(B)一般式：

【化2】



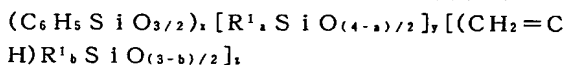
(式中、 R^1 はアルキル基またはフェニル基であり、 n は3～20の数である。)で表されるオルガノハイドロジェンシクロシロキサン {(A)成分中のアルケニル基に対する(B)成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.5～5となる量である。} および

(C)ヒドロシリル化反応用触媒

触媒量

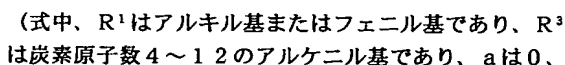
からなり、JIS K 7215に規定されるタイプDデュロメータ硬さが30以上である硬化物を形成する硬化性シリコン組成物、および、この硬化物に関する。

【0005】以下、本発明の硬化性シリコン組成物について詳細に説明する。(A)成分のオルガノポリシロキサンは本組成物の主剤であり、上記の平均単位式で表される。上式中、 R^1 はアルキル基またはフェニル基であり、 R^1 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられ、特に、メチル基が好ましい。また、上式中、 R^2 は炭素原子数12以下のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基が挙げられ、特に、ビニル基、ブテニル基、ヘキセニル基が好ましい。これらのアルケニル基は(A)成分の一分子中に少なくとも2個含有されているが、一種類のアルケニル基であってもよく、また、二種類以上のアルケニル基であってもよい。また、上式中、 a は0、2または3であり、 b は0、1または2である。また、上式中、 x は0.2～0.9の数であり、 y は0～0.5の数であり、 z は0.05～0.5の数であり、かつ、 x 、 y および z の合計は1である。(A)成分中、 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 単位の含有率が大きくなると、硬化物の硬度が高くなるが、この機械的強度が低下する。また、(A)成分中、 $R^1_2SiO_{2/2}$ 単位の含有率が大きくなると、硬化物の機械的強度、特に、可撓性が向上するが、この硬度が低下する。硬化物の機械的強度および硬度の調和を図るためには、 $(C_6H_5)_2SiO_{2/2}$ 単位を含有することが好ましい。また、硬化物のタイプDデュロメータ硬さが50以上となるためには、上式中の x は0.4～0.9の数であり、 y は0～0.5の数であり、 z は0.1～0.5の数であり、かつ、 $x+y+z$ は1であることが好ましい。このような(A)成分は、上記の平均単位式で表される一種類のオルガノポリシロキサンであってもよく、また、二種類以上のオルガノポリシロキサンからなる混合物であってもよい。また、硬化物の可撓性および硬度を容易に調整することができることから、(A)成分は(a)平均単位式：



(式中、 R^1 はアルキル基またはフェニル基であり、 a は0、2または3であり、 b は0、1または2であり、 x は0.2～0.9の数であり、 y は0～0.5の数であり、 z は0.05～0.5の数であり、かつ、 $x+y+z$ は1である。)で表され、一分子中に少なくとも2個のビニル基を含有するオルガノポリシロキサンおよび

(b)平均単位式：



(式中、 R^1 はアルキル基またはフェニル基であり、 R^3 は炭素原子数4～12のアルケニル基であり、 a は0、2または3であり、 b は0、1または2であり、 x は0.2～0.9の数であり、 y は0～0.5の数であ

り、 z は0.05~0.5の数であり、かつ、 $x+y+z$ は1である。)で表され、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンからなる混合物であることが好ましい。上式中、 R^1 、 a 、 b 、 x 、 y および z は前述の通りである。また、上式中、 R^3 は炭素原子数4~12のアルケニル基であり、特に、炭素原子数4~6のアルケニル基が好ましい。(A)成分中、(a)成分の含有率が大きくなると、硬化物の硬度が高くなり、また、(b)成分の含有率が大きくなると、この可撓性が向上することから、(a)成分の含有率は5~95重量%であり、(b)成分はその残重量%であることが好ましい。このような(A)成分は、25℃において液状もしくは固体状のいずれであってもよく、(A)成分が25℃において固体状である場合には、有機溶剤を用いることにより、これを(B)成分と(C)成分に均一に混合することができる。

【0006】(A)成分を調製する方法としては、例えば、フェニルトリクロロシランと炭素原子数12以下のアルケニル基を含有するクロロシラン、例えば、ビニルトリクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、ブテニルメチルジクロロシラン、メチルペンテニルジクロロシラン、ヘキセニルメチルジクロロシラン、ヘプテニルメチルジクロロシラン、メチルオクテニルジクロロシラン、メチルノネニルジクロロシラン、デセニルメチルジクロロシラン、メチルウンデセニルジクロロシラン、ドデセニルメチルジクロロシランとを、必要に応じて、テトラクロロシラン、ジメチルジクロロシランまたはトリメチルクロロシランの存在下で共加水分解および縮合反応する方法、フェニルトリメトキシシランと炭素原子数12以下のアルケニル基を含有するアルコキシシラン、例えば、ビニルトリメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、ブテニルメチルジメトキシシラン、メチルペンテニルジメトキシシラン、ヘキセニルメチルジメトキシシラン、ヘプテニルメチルジメトキシシラン、メチルオクテニルジメトキシシラン、メチルノネニルジメトキシシラン、デセニルメチルジメトキシシラン、メチルウンデセニルジメトキシシラン、ドデセニルメチルジメトキシシランとを、必要に応じて、テトラメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランまたはトリメチルメトキシシランの存在下で共加水分解および縮合反応する方法、上記の方法により調製されたオルガノポリシロキサンに含有されているシラノール基を酸性もしくは塩基性の重合触媒の存在下で縮合反応する方法、 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 単位からなるオルガノポリシロキサンと分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルシロキサンとを酸性もしくは塩基性の重合触媒の存在下で再平衡重合する方法、 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 単位からなるオルガノポリシロキサンと環状メチルビニル

シロキサンとを酸性もしくは塩基性の重合触媒の存在下で再平衡重合する方法、 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 単位からなるオルガノポリシロキサンと環状メチルビニルシロキサンと環状ジメチルシロキサンとを酸性もしくは塩基性の重合触媒の存在下で再平衡重合する方法、 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 単位からなるオルガノポリシロキサンと分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルヘキセニルシロキサンとを酸性もしくは塩基性の重合触媒の存在下で再平衡重合する方法、 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 単位からなるオルガノポリシロキサンと環状ヘキセニルメチルシロキサンとを酸性もしくは塩基性の重合触媒の存在下で再平衡重合する方法、 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 単位からなるオルガノポリシロキサンと環状ヘキセニルメチルシロキサンと環状メチルビニルシロキサンとを酸性もしくは塩基性の重合触媒の存在下で再平衡重合する方法が挙げられる。

【0007】(B)成分のオルガノハイドロジェンシクロシロキサンは本組成物の架橋剤であり、上記の一般式で表される。上式中、 R^1 はアルキル基またはフェニル基であり、前述の通りであり、特に、メチル基が好ましい。また、上式中、 n は3~20の数であり、特に、4~10の数が好ましい。(B)成分としては、上式中の n が3~20の数である種類のオルガノハイドロジェンシクロシロキサンであってもよく、また、二種類以上からなるオルガノハイドロジェンシクロシロキサンの混合物であってもよい。(B)成分は上記の一般式で表されるような環状構造を有するために、(A)成分との相溶性が優れ、得られる硬化物の透明性が優れるという効果がある。(B)成分は工業上入手が可能である。この(B)成分の配合量は、(A)成分中のアルケニル基に対する(B)成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.5~5となる量であり、特に、0.5~3となる量であることが好ましい。これは、(A)成分中のアルケニル基に対する(B)成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.5未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなり、さらに、得られる硬化物のタイプDデュロメータ硬さが30未満となるためであり、また、これが5をこえると、得られる硬化物中に気泡が生じたり、この硬化物の機械的特性が著しく低下するためである。

【0008】(C)成分のヒドロシリル化反応用触媒は本組成物の硬化を促進するための成分である。(C)成分としては、例えば、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒が挙げられ、特に、白金系触媒が好ましい。(C)成分の白金系触媒としては、例えば、白金黒、白金担持カーボン微粉末、白金担持シリカ微粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のビニルシロキサン錯体が挙げられる。(C)成分の配合量は触媒量であり、好ましくは、(A)成分のオルガノポリシロキサンに対して(C)成分中の金属が重量単位で0.1~1000ppmとなる量である。これは、(C)成分中の金属が(A)成分に対して重量単位で

0.1 ppm未満であると、得られる組成物の硬化が遅くなるためであり、また、これが1000 ppmをこえても、得られる組成物の硬化性がさほど向上せず、むしろ不経済であるからである。

【0009】本組成物は上記の(A)成分～(C)成分から本質的に構成されるが、本組成物の貯蔵安定性および取扱作業性を向上させるためには、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン、ベンゾトリアゾール等の硬化抑制剤を配合することができる。

【0010】また、本組成物は比較的低温で高硬度の硬化物を形成するが、さらに、高硬度で機械的特性が優れる硬化物を形成するためには、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、二酸化チタン、カーボンブラック、アルミナ、石英粉末等の無機質充填剤、これらの表面をオルガノアルコキシシラン、オルガノクロロシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物により疎水化処理してなる無機質充填剤等を配合することができる。本組成物を硬化して得られる硬化物の透明性が問題となる場合には、この硬化物の透明性を損なわない範囲内の量の無機質充填剤を配合することが好ましい。

【0011】また、本組成物には、その他任意の成分として、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤等の有機溶剤を配合することができる。

【0012】本組成物は上記の(A)成分～(C)成分、および、その他任意の成分を均一に混合することにより調製される。本組成物を調製するための攪拌装置としては、例えば、ロスミキサー、プラネタリミキサー、ホバートミキサーが挙げられる。

【0013】次に、本発明の硬化物について詳細に説明する。本発明の硬化物は、上記の硬化性シリコン組成物を硬化することにより得られる。この硬化性シリコン組成物を硬化するための温度は限定されず、例えば、30～350℃の比較的低温で十分である。また、この

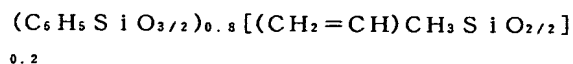
硬化物は、JIS K7215に規定されるタイプDデュロメータ硬さが30以上であり、特に、50以上であることが好ましい。また、この硬化物の硬さの上限はタイプDデュロメータの目盛りが100であるため、この値以下であるが、実用的には98以下であることが好ましい。本発明の硬化物はシート、フィルム等に成形した状態で使用でき、また、この硬化物を基材上に密着もしくは接着した状態で使用することもできる。この基材としては、例えば、シリコーンゴム、ブチルゴム、天然ゴム等のゴム、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、PPS樹脂等のプラスチック、ガラス、セラミック、金属が挙げられる。また、この硬化物の厚さは限定されず、例えば、厚さ5mm以上としても、この表面にクラックが発生せず、また、厚さ5mm未満の薄膜としても、機械的強度が十分である。

【0014】本発明の硬化性シリコン組成物は、これを30～350℃の比較的低温で加熱することにより、タイプDデュロメータ硬さが30以上であり、可燃性が優れた硬化物を形成することができるので、例えば、電気・電子回路基板のコーティング剤、瓶類の擦傷防止用コーティング剤、キートップのコーティング剤として好適である。

【0015】

【実施例】本発明の硬化性シリコン組成物およびその硬化物を実施例により詳細に説明する。なお、硬化物のタイプDデュロメータ硬さはJIS K 7215（プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法）の規定に従って測定した。また、硬化物の可燃性は、硬化物を切断したときの破断面のへりを爪で引っかいたときの状態で、脆くて壊れた場合を×、爪で削れた場合を△、強く爪をたてるとわずかに削れた場合を○、全く削れなかった場合を◎として評価した。

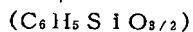
【0016】【参考例1】冷却管、温度計、攪拌装置付きの4つ口フラスコにトルエン600gと純水300gを投入した。この系を攪拌しながらフェニルトリクロロシラン169gとメチルビニルジクロロシラン28gの混合物を約30分間かけて滴下した。滴下終了後、この系を60～70℃に加熱して1時間攪拌した。その後、このトルエン溶液を数回水洗して、さらに、炭酸水素ナトリウムの希水溶液により数回洗浄した。このトルエン溶液に10重量%の水酸化カリウム水溶液1gを投入して加熱しながらトルエンの一部とシラノール基の縮合反応により生成した水を除去して50重量%の平均単位式：



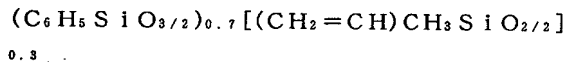
で表されるオルガノポリシロキサンのトルエン溶液を調製した。

【0017】【参考例2】冷却管、温度計、攪拌装置付きの4つ口フラスコにトルエン900gと純水450g

を投入した。この系を攪拌しながらフェニルトリクロロシラン422gを約1時間かけて滴下した。滴下終了後、この系を60~70℃に加熱して1時間攪拌した。その後、このトルエン溶液を数回水洗して、さらに、炭酸水素ナトリウムの希水溶液により数回洗浄した。このトルエン溶液に10重量%の水酸化カリウム水溶液1gを投入して加熱しながらトルエンの一部とシラノール基の縮合反応により生成した水を除去して30重量%の平均単位式:

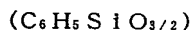


で表されるオルガノポリシロキサンを調製した。このオルガノポリシロキサンのトルエン溶液90g、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサン8gおよび水酸化セシウム17.5mgをトルエン還流温度に加熱しながら攪拌した。その後、この系に酢酸を投入することにより再平衡重合反応を停止させて50重量%の平均単位式:

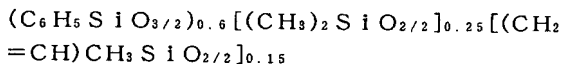


で表されるオルガノポリシロキサンのトルエン溶液を調製した。

【0018】[参考例3] 冷却管、温度計、攪拌装置付きの4つ口フラスコに30重量%の平均単位式:

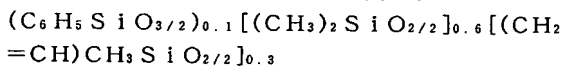


で表されるオルガノポリシロキサンのトルエン溶液77g、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサン4g、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロテトラシロキサン5.6g、水酸化セシウム20mgをトルエン還流温度に加熱しながら攪拌した。その後、この系に酢酸を投入することにより再平衡重合反応を停止させて、次いで、トルエンを除去して平均単位式:



で表されるオルガノポリシロキサンを調製した。

【0019】[参考例4] 冷却管、温度計、攪拌装置付きの4つ口フラスコにトルエン600gと純水300gを投入した。この系を攪拌しながらフェニルトリクロロシラン21.2g、メチルビニルジクロロシラン42.3gおよびジメチルジクロロシラン77.4gの混合物を約30分間かけて滴下した。滴下終了後、この系を60~70℃に加熱して1時間攪拌した。その後、このトルエン溶液を数回水洗して、さらに、炭酸水素ナトリウムの希水溶液により数回洗浄した。このトルエン溶液に10重量%の水酸化カリウム水溶液1gを投入した後、この系を加熱しながらトルエンとシラノール基の縮合反応により生成した水を除去して平均単位式:

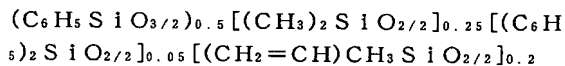


で表されるオルガノポリシロキサンを調製した。

【0020】[参考例5] 冷却管、温度計、攪拌装置付きの4つ口フラスコに30重量%の平均単位式:

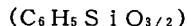


で表されるオルガノポリシロキサンのトルエン溶液2145g、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサン171.6g、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロテトラシロキサン184.6g、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタフェニルシクロテトラシロキサン98.8g、N, N-ジメチルホルムアミド54.9gおよび20重量%-水酸化カリウム水溶液5.49gを投入した。この系をトルエン還流温度に加熱しながら攪拌して水とトルエンの混合物約400gを系外に除去した。その後、トルエン還流温度で5時間攪拌した。この系を室温まで冷却してトリメチルクロロシラン2.13gを投入することにより再平衡重合反応を停止させた。この系にトルエン700gを添加して全体量の約半量の水で5回洗浄することによりN, N-ジメチルホルムアミドおよび塩化カリウムを系外に除去した。さらに、このトルエン溶液を53mmHgの減圧下で64℃に加熱することによりトルエンを除去して平均単位式:



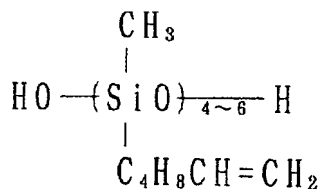
で表されるオルガノポリシロキサン約1Kgを調製した。

【0021】[参考例6] 冷却管、温度計、攪拌装置付きの4つ口フラスコに30重量%の平均単位式:



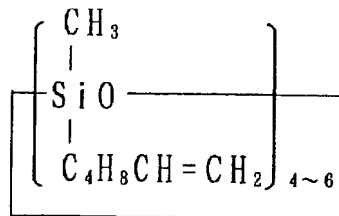
で表されるオルガノポリシロキサンのトルエン溶液2145g、式:

【化3】



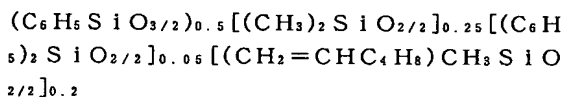
で表される分子鎖両末端シラノール基封鎖ヘキセニルメチルシロキサン75重量%と式:

【化4】



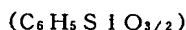
で表されるヘキセニルメチルシクロシロキサン25重量%からなる混合物286.1g、1, 1, 3, 3, 5,

5, 7, 7-オクタメチルシクロテトラシロキサン184.6g、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタフェニルシクロテトラシロキサン98.8g、N, N-ジメチルホルムアミド54.9gおよび20重量%-水酸化カリウム水溶液5.49gを投入した。この系をトルエン還流温度に加熱しながら攪拌して水とトルエンの混合物約450gを系外に除去した。その後、トルエン還流温度で5時間攪拌した。この系を室温まで冷却してトリメチルクロロシラン2.13gを投入することにより再平衡重合反応を停止させた。この系にトルエン700gを添加して全体量の約半量の水で5回洗浄することによりN, N-ジメチルホルムアミドおよび塩化カリウムを系外に除去した。さらに、このトルエン溶液を53mmHgの減圧下で64℃に加熱することによりトルエンを除去して平均単位式:



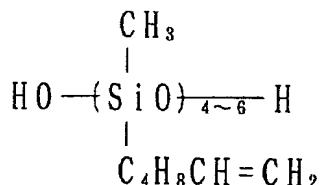
で表されるオルガノポリシロキサン約1Kgを調製した。

【0022】[参考例7] 冷却管、温度計、攪拌装置付きの4つ口フラスコに30重量%の平均単位式:



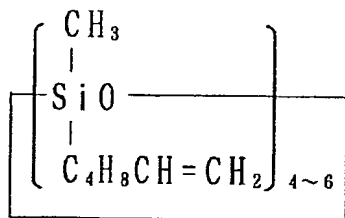
で表されるオルガノポリシロキサンのトルエン溶液2145g、式:

【化5】



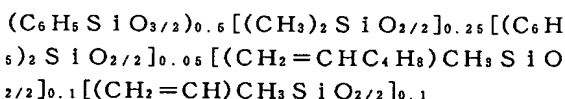
で表される分子鎖両末端シラノール基封鎖ヘキセニルメチルシロキサン75重量%と式:

【化6】



で表されるヘキセニルメチルシクロシロキサン25重量%からなる混合物142.3g、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサン85.8g、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロテトラシロキサン184.6g、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタフェニルシクロテトラシロキサン98.8g、N, N-ジメチルホルムアミド54.9gおよび20重量%-水酸化カリ

ウム水溶液5.49gを投入した。この系をトルエン還流温度に加熱しながら攪拌して水とトルエンの混合物約450gを系外に除去した。その後、トルエン還流温度で5時間攪拌した。この系を室温まで冷却してトリメチルクロロシラン2.13gを投入することにより再平衡重合反応を停止させた。この系にトルエン700gを添加して全体量の約半量の水で5回洗浄することによりN, N-ジメチルホルムアミドおよび塩化カリウムを系外に除去した。さらに、このトルエン溶液を53mmHgの減圧下で64℃に加熱することによりトルエンを除去して平均単位式:



で表されるオルガノポリシロキサン約1Kgを調製した。

【0023】[実施例1] 参考例1で調製したオルガノポリシロキサンのトルエン溶液100g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン5g、10重量%-2-フェニル-3-ブチン-2-オール、フェニルトリメトキシシラン溶液0.1gおよび3重量%-塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(オルガノポリシロキサンに対して白金金属が重量単位で20ppmとなる量)を均一に混合して硬化性シリコン組成物を調製した。この硬化性シリコン組成物からトルエンを除去した後、これを直径約5.0cmのアルミ皿に静かに注ぎ込み、これを150℃の熱風循環式オーブンで30分間加熱して硬化させた。この硬化物の諸特性を表1に示した。

【0024】[実施例2] 実施例1において、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを7.4g配合した以外は実施例1と同様にして硬化性シリコン組成物を調製した。この硬化性シリコン組成物を実施例1と同様にして硬化させた。この硬化物の諸特性を表1に示した。

【0025】[実施例3] 参考例2で調製したオルガノポリシロキサンのトルエン溶液100g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン9.3g、10重量%-2-フェニル-3-ブチン-2-オール、フェニルトリメトキシシラン溶液0.1gおよび3重量%-塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(オルガノポリシロキサンに対して白金金属が重量単位で20ppmとなる量)を均一に混合して硬化性シリコン組成物を調製した。この硬化性シリコン組成物を実施例1と同様にして硬化させた。この硬化物の諸特性を表1に示した。

【0026】[実施例4] 実施例3において、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを7g配合した以外は実施例3と同様にして硬化性シリコン組成物を調製した。この硬化性シリコン組成物を実施例

1と同様にして硬化させた。この硬化物の諸特性を表1に示した。

【0027】【実施例5】参考例3で調製したオルガノポリシロキサン100g、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン8.3g、10重量%-2-フェニル-3-ブチン-2-オールのフェニルトリメトキシシラン溶液0.1gおよび3重量%-塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（オルガノポリシロキサンに対して白金金属が重量単位で20ppmとなる量）を均一に混合して硬化性シリコーン組成物を調製した。この硬化性シリコーン組成物を実施例1と同様にして硬化させた。この硬化物の諸特性を表1に示した。

【0028】【実施例6】実施例5において、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサンを16.6g配合した以外は実施例5と同様にして硬化性シリコーン組成物を調製した。この硬化性シリコーン組成物を実施例1と同様にして硬化させた。この硬化物の諸特性を表1に示した。

【0029】【実施例7】参考例5で調製したオルガノポリシロキサン100g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン21.8g、10重量%-フェニルブチノールのフェニルトリメトキシシラン溶液0.1gおよび3重量%-塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（オルガノポリシロキサンに対して白金金属が重量単位で20ppmとなる量）を均一に混合して硬化性シリコーン組成物を調製した。この硬化性シリコーン組成物を実施例1と同様にして硬化させた。この硬化物の諸特性を表1に示した。

【0030】【実施例8】参考例6で調製したオルガノポリシロキサン100g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン15.6g、10重量%-2

-フェニル-3-ブチン-2-オールのフェニルトリメトキシシラン溶液0.1gおよび3重量%-塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（オルガノポリシロキサンに対して白金金属が重量単位で20ppmとなる量）を均一に混合して硬化性シリコーン組成物を調製した。この硬化性シリコーン組成物を実施例1と同様にして硬化させた。この硬化物の諸特性を表1に示した。

【0031】【実施例9】参考例5で調製したオルガノポリシロキサン69g、参考例6で調製したオルガノポリシロキサン20g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン15.1g、10重量%-2-フェニル-3-ブチン-2-オールのフェニルトリメトキシシラン溶液0.1gおよび3重量%-塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（オルガノポリシロキサンに対して白金金属が重量単位で20ppmとなる量）を均一に混合して硬化性シリコーン組成物を調製した。この硬化性シリコーン組成物を実施例1と同様にして硬化させた。この硬化物の諸特性を表1に示した。

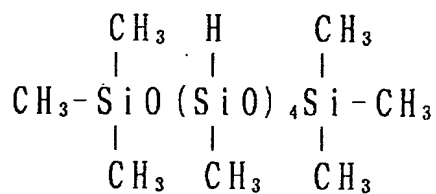
【0032】【実施例10】参考例7で調製したオルガノポリシロキサン100g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン15.6g、10重量%-2-フェニル-3-ブチン-2-オールのフェニルトリメトキシシラン溶液0.1gおよび3重量%-塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（オルガノポリシロキサンに対して白金金属が重量単位で20ppmとなる量）を均一に混合して硬化性シリコーン組成物を調製した。この硬化性シリコーン組成物を実施例1と同様にして硬化させた。この硬化物の諸特性を表1に示した。

【0033】

【表1】

| 本 発 明 | | | | | | | | | | | |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 | |
| 硬化性シリコン組成物 (A)成分の構成単位(%) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$ $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_3\text{SiO}_{2/2}$ $(\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3\text{SiO}_{2/2}$ | 0.8 — — 0.2 — | 0.8 — — 0.2 — | 0.7 — — 0.3 — | 0.7 — — 0.3 — | 0.6 — 0.25 0.15 — | 0.6 — 0.25 0.15 — | 0.5 0.05 0.25 0.2 — | 0.5 0.05 0.25 0.2 — | 0.5 0.05 0.25 0.15 0.2 | 0.5 0.05 0.25 0.15 0.05 | 0.5 0.05 0.25 0.1 0.1 |
| (B)成分のSiH/(A)成分の メチル基のモル比 | 1.0 | 1.5 | 1.2 | 0.9 | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 1.6 | 1.6 | 1.5 | |
| 硬化物 タイプ D' モー硬度 | 70 | 67 | 60 | 55 | 50 | 55 | 60 | 60 | 58 | 60 | |
| 外観 | 無色透明 | 無色透明 | 無色透明 | 無色透明 | 無色透明 | 無色透明 | 無色透明 | 無色透明 | 無色透明 | 無色透明 | |
| 表面のクラックの有無 | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | |
| 厚さ (mm) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | |
| 可撓性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | |

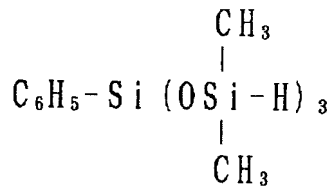
【0034】 【比較例1】 参考例1で調製したオルガノ
ポリシロキサン溶液100g、式：
【化7】



で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン8 g、10重量%-2-フェニル-3-ブチン-2-オールフェニルトリメトキシシラン溶液0.1 gおよび3重量%-塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（オルガノポリシロキサンに対して白金金属が重量単位で20 ppmとなる量）を均一に混合して硬化性シリコーン組成物を調製した。この硬化性シリコーン組成物は白色不透明であった。この硬化性シリコーン組成物を実施例1と同様にして硬化させた。この硬化物の諸特性を表2に示した。

【0035】【比較例2】参考例1で調製したオルガノポリシロキサンのトルエン溶液100 g、式：

【化8】



で表されるオルガノハイドロジェンシロキサン9.5 * 20

* g、10重量%-2-フェニル-3-ブチン-2-オール0.1 gおよび3重量%-塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（オルガノポリシロキサンに対して白金金属が重量単位で20 ppmとなる量）を均一に混合して硬化性シリコーン組成物を調製した。この硬化性シリコーン組成物は白色不透明であった。この硬化性シリコーン組成物を実施例1と同様にして硬化させた。この硬化物の諸特性を表2に示した。

【0036】【比較例3】参考例4で調製したオルガノポリシロキサン100 g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン22 g、10重量%-2-フェニル-3-ブチン-2-オール0.1 gおよび3重量%-塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（オルガノポリシロキサンに対して白金金属が重量単位で20 ppmとなる量）を均一に混合して硬化性シリコーン組成物を調製した。この硬化性シリコーン組成物を実施例1と同様にして硬化させた。この硬化物の諸特性を表2に示した。

【0037】

【表2】

| | 比較例 | | |
|---|-------|-------|------|
| | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
| 硬化性シリコーン組成物 | | | |
| (A)成分の構成シリコン単位(モル%) | | | |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ | 0.8 | 0.8 | 0.1 |
| $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$ | — | — | — |
| $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ | — | — | 0.6 |
| $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_3\text{SiO}_{2/2}$ | 0.2 | 0.2 | 0.3 |
| $(\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3\text{SiO}_{2/2}$ | — | — | — |
| (B)成分のSiH/(A)成分のアルキル基のモル比 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 硬化物 | | | |
| タイプDデュロメータ硬さ | 10> | 10> | 10> |
| 外観 | 白色不透明 | 白色不透明 | 無色透明 |
| 表面のクラックの有無 | 無し | 無し | 無し |
| 厚さ (mm) | 5 | 5 | 5 |
| 可撓性 | ◎ | ◎ | ◎ |

【0038】

【発明の効果】本発明の硬化性シリコーン組成物は比較的低温で、JIS K 7215に規定されるタイプDデュロメータ硬さが30以上であり、可撓性が優れた硬

化物を形成することができるという特徴がある。また、本発明の硬化物は厚さが5 mm以上であっても、表面にクラックがなく、透明性が優れるという特徴がある。

フロントページの続き

(72)発明者 岡田 敏行

千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウ
コーニング・シリコン株式会社研究開発
本部内

THIS PAGE BLANK (USPTO)